

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ

Н.М.Гордик

ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»  
630110, Новосибирск-110, Богдана Хмельницкого, 94

Поступила в редакцию 25 мая 2001 г.

Разработан кулонометрический измеритель влажности твёрдых материалов и анализатор водорода в топливных таблетках из двуокиси урана. Суммарная погрешность определения влажности твёрдых материалов в интервале  $1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1} \%$  составляет  $0,6 \cdot 10^{-2} - 4,5 \cdot 10^{-2} \%$ , а суммарная погрешность определения водорода в интервале  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \%$  составляет  $0,48 \cdot 10^{-5} - 0,5 \cdot 10^{-5} \%$ . Дан анализ недостатков метода определения водорода плавлением в инертном газе и предложены пути их устранения.

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики в значительной мере инициировало разработку средств измерения влажности сырьевых материалов для топливных элементов (закиси-окиси и диоксида урана).

а также содержания общего водорода в топливных таблетках из диоксида урана. В 1973 году впервые в стране был создан кулонометрический измеритель влажности твердых материалов (КИВТМ), а в 1985 году на этом принципе был разработан анализатор содержания водорода в топливных таблетках при температурном режиме  $800 \pm 50^\circ\text{C}$ . Последний тип анализатора позволяет определять влажность и содержание водорода. Оба прибора были малыми сериями выпущены Чепецким механическим заводом, что дало возможность на предприятиях отрасли решить острую проблему с контролем урановых материалов на влажность и содержание в них микроколичеств водорода.

В [1] специалистами Уральского электрохимического комбината отмечалось, что «единственным недостатком в применении этого метода является то обстоятельство, что его широкое использование в лабораториях ограничивается небольшим количеством приборов (штучным), выпущенных в начале 80-х годов. Приборное оформление морально устарело, но сама идея этого метода остается очень привлекательной для реализации на современном уровне».

Следует отметить, что в настоящее время разработчики влагомеров совместно с лабораторией

Гордик Николай Матвеевич - кандидат технических наук, ведущий инженер ОАО Новосибирского завода химконцентратов. Область научных интересов – аналитическая химия урана и его соединений, физико-химические методы определения примесей в урановых материалах. Автор 16 печатных работ.

нашего предприятия приступили к изготовлению более совершенных анализаторов влажности и водорода с учетом полезных доработок метода и современной электронной техники.

Накопленный опыт при разработке анализаторов содержания водорода АВ-712УМ и его эксплуатации позволили нам разработать анализатор содержания водорода АВ-2, что позволило отказаться от приобретения дорогостоящих зарубежных приборов типа RH-402 (RH-404) фирмы "LECO" для определения содержания общего водорода в таблетках диоксида урана при температуре  $1800^\circ\text{C}$  [2].

В последние годы проблеме определения содержания водорода в топливных таблетках многими предприятиями отрасли уделяется самое пристальное внимание, особенно после выставления требований определять водород при  $1800^\circ\text{C}$  вместо  $800^\circ\text{C}$  [3].

Интерес представляют исследования по разработке метода определения содержания водорода в таблетках керамического топлива  $\text{UO}_2$  [4, 5], использующего в качестве первичного преобразователя МДП сенсора на основе  $\text{Pd} - \text{SiO}_2 - \text{Si}$ .

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ПЛАВЛЕНИЯ В ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Признанным методом определения содержания водорода в таблетках диоксида урана является метод плавления в потоке инертного газа, рекомендуемый ASTM C 696-93 [6]. Таблетки из  $\text{UO}_2$  нагревают в графитовом тигле в атмосфере инерт-

ного газа до температуры более чем 1800°C. Количество выделяющегося водорода, предварительно прошедшего очистку от азота и диоксида углерода, измеряют интегрированием выходного пика детектора по теплопроводности (катарометр).

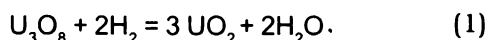
При использовании для определения содержания водорода метода плавления в потоке инертного газа следует обратить внимание на некоторые химические процессы, проходящие при анализе, и некорректные операции, используемые при выполнении анализа.

Перед сбрасыванием таблетки в тигель, где проводится высокотемпературный нагрев образца (таблетки), последний обмывается сухим аргонном при комнатной температуре. Данная операция вызвана необходимостью удаления атмосферных газов, увлекаемых в рабочую зону при загрузке таблетки. Это означает, что адсорбированная вода (влага) десорбируется с поверхности таблетки и не учитывается при расчете результатов анализа таблетки на содержание водорода.

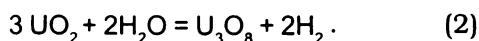
Предусмотренная по методу ASTM громоздкая очистка выделившихся при нагревании таблеток газов от кислорода и азота (особенно окисление CO до CO<sub>2</sub> и последующее улавливание CO<sub>2</sub> гидрооксидом натрия на асбесте с выделением воды и поглощением ее перхлоратом магния) неизбежно влечет за собой искажение результатов определения содержания водорода.

Важным является то обстоятельство, что при нагревании таблеток имеет место конкуренция двух противоположно протекающих химических процессов:

- восстановление водородом закиси-окиси урана, содержащейся в таблетке, до диоксида урана с выделением воды



- окисление диоксида урана водой с образованием закиси-окиси урана и водорода.



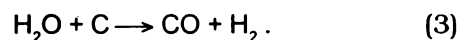
Равновесие этой обратимой химической реакции, вероятнее всего, не смещено в ту или иную сторону. Поэтому в поступающей в катарометр газовой смеси присутствуют водород и вода, которая поглощается перхлоратом магния совместно с водой, полученной в результате реакции диоксида углерода с гидрооксидом натрия, что неизбежно сказывается на результатах определения содержания водорода в образце.

Для подтверждения предположения, что водород при нагревании таблеток восстанавливает закись-окись урана, расположенную по всей по-

верхности таблеток, в испаритель анализатора водорода АВ-2 помещали шесть таблеток, которые в течении времени анализа (20 мин) нагревали при разных температурах (300, 600, 800, 1800°C) и затем охлаждали до комнатной температуры. По изъятии охлажденных таблеток из испарителя было установлено, что таблетки изменили цвет от серого до светло-желтого (цвет диоксида урана), причем плотность окраски таблетки изменялась с изменением температуры нагрева таблеток.

Следует также иметь в виду, что утверждение автора метода плавления, о том, что десорбированная вода из таблеток полностью распадается при высокой температуре на водород и кислород при наличии углерода, является сомнительным.

Действительно, при контакте воды с раскаленным углем при температуре выше 1000°C образуется водяной газ



При этом необходимо учитывать, что с резким ростом температуры образца идет одновременно мгновенное увеличение объема газа, находящегося в зоне нагрева (в 4.7 раз при температуре 1000°C). Вследствие этого вода, выделившаяся из пробы, и вода, образовавшаяся за счет реакции восстановления закиси-окиси до диоксида урана, будут удаляться из зоны нагрева потоком инертного газа-носителя в менее нагретые зоны печи, не успев количественно разложиться. Это дает основание утверждать, что некоторая доля воды не участвует в анализе, а, следовательно, результаты анализа будут занижены.

О возможных факторах, отрицательно влияющих на результаты определения водорода, было сообщено Комитету C26 ASTM (Американское общество по испытаниям и материалам), который поручил автору метода плавления в потоке инертного газа, руководителю аналитической службы Sienens Power Corporation Richland (Washington, USA) Marilyn Law дать свое заключение по существу наших замечаний. Она сообщила, что "Ваши опасения относительно того, что часть воды может потеряться в методе, бесспорно справедливы, если система не отлажена правильно. Однако система, описанная в моем проекте, широко используется и показала хорошую работу при использовании стандартов тартрата натрия / вольфрамата натрия".

Не вызывает сомнения, что данная методика действительно верно отражает истинное содержание водорода в стандарте, так как в этом случае определяемая компонента, выделенная из

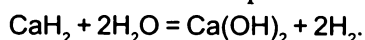
образца, не претерпевает преобразований, о которых упоминалось выше.

Однако поведение стандарта было бы совершенно иным, если бы он в процессе анализа контактировал с оксидами урана. При использовании стандарта мы имеем дело с определением содержания водорода в металлах, при анализе которых водород в чистом виде поступает в катарометр, не претерпевая превращений. Это значит, что в этом случае калибруется не метод, а само устройство, применяемое для данной цели.

Возможно, что выходом из этого затруднения было бы проведение калибровки любым стандартом в присутствии "отработанной" таблетки. Это предполагает проведение калибровки прибора в следующей последовательности. Первоначально загружается в печь таблетка оксидов урана и проводится цикл анализа. Затем открывается затвор печи, вводится стандарт (без изъятия таблетки) и проводится калибровка прибора. Этим будет проведена калибровка прибора совместно с методом анализа.

Следует также отметить, что по методу ASTM анализу подвергается проба, состоящая из одной таблетки, которая не может считаться представительной от партии таблеток. Основываясь на экспериментальных данных, полученных нами при разработке анализатора содержания водорода при высокотемпературном режиме ( $>1800^{\circ}\text{C}$ ) и теоретической экспертизе метода определения водорода плавлением в инертном газе (по ASTM C 696-93) с применением для этой цели приборов RH-402 и RH-404 фирмы «LECO», мы считаем, что без внесения дополнительных конструктивных элементов в конструкцию приборов для определения содержания общего водорода в оксидах урана (и ряда других оксидов) применение бесспорно хороших приборов фирмы «LECO», предназначенных для определения газов в металлах, неправомерно.

Нами проработан вариант незначительных добавлений к конструкции RH-402 (RH-404) и методу, рекомендованному ASTM C 696-93, позволяющих распространить прибор и метод плавления в потоке инертного газа на оксидные соединения металлов [7]. Добавления состоят во введении в газовый тракт установки дополнительного графитового диссоциатора воды, нагреваемого до температуры выше  $1000^{\circ}\text{C}$ , где вода разлагается по реакции (3). Для гарантированного разложения воды пробирку с реактивом Шутца сверху заполняют крошкой гидрида кальция (или гидрида лития), что обеспечивает протекание реакции:



## КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД И АНАЛИЗАТОР СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА

Свободным от перечисленных выше недостатков является кулонометрический метод, положенный в основу разработки анализатора содержания водорода в топливных таблетках диоксида урана при высокотемпературном режиме. Сущность метода заключается в следующем. Таблетки диоксида урана, нагретые в испарителе до температуры  $1800 \pm 50^{\circ}\text{C}$  в атмосфере гелия, выделяют водород и воду. Эти выделенные примеси потоком газа-носителя (гелия) переносятся из испарителя в реактор дожигания водорода до воды. После дожигания пары воды тем же потоком гелия увлекаются в кулонометрический преобразователь, где поглощаются гигроскопическим веществом и одновременно разлагаются электролизом на водород и кислород. Регистрируемое количество электричества, пошедшее на электролиз воды, является мерой массовой доли водорода в таблетках.

Анализатор водорода АВ-2 включает в себя: газовый блок, силовой трансформатор, программируемый регулятор напряжения, кулонометрический датчик и интегратор тока.

### Газовый блок

Газовый блок включает в себя камеру, в которой размещен испаритель с загрузочным устройством и электродная печь. На передней панели газового блока размещены кулонометрический датчик, печь дожигания водорода, манометр давления гелия в камере и четыре ротаметра, обеспечивающие заданный расход газа-носителя через датчик и камеру.

### Электродная печь

Нагревательный элемент печи выполнен в виде цилиндра из графита, внутри которого размещен молибденовый испаритель. К торцевым частям нагревателя подведены два медных электрода с водяным охлаждением. На электроды подается напряжение от 0 до 15 В. Напряжение изменяется плавно посредством автоматического программного регулятора. При этом низковольтный высокоамперный ток проходит через графитовый цилиндр-нагреватель, обеспечивая его нагрев и достижение высокой температуры. Скорость изменения температуры составляет  $300^{\circ}\text{C}$  в минуту. При необходимости эта скорость может быть изменена в ту или другую сторону.

### Испаритель водорода и воды

Отделение водорода и воды от исследуемого образца производится в молибденовой трубке (реакторе) с внутренним диаметром 12 мм и длиной 430 мм. Исследуемые таблетки нанизываются на

молибденовый держатель таблеток и вводятся внутрь трубки с помощью подвижного запорного устройства. Длина штока затвора подобрана таким образом, что таблетки размещаются в зоне нагрева испарителя.

### **Дожигатель водорода**

Дожигание водорода до воды производится нагреванием оксида меди, помещенного в проточном кварцевом реакторе. Последний погружен в печь, обеспечивающую температуру 550-600°C.

### **Кулонометрический преобразователь**

Кулонометрический преобразователь представляет собой стеклянную трубку диаметром 10 мм и длиной 100 мм с впаянными по спирали на внутренней поверхности двумя платиновыми проволоками (диаметром 0.5 мм) с зазором 0.5 мм. Один электрод разорван, в результате чего датчик состоит из двух последовательно соединенных чувствительных элементов - рабочего и контрольного. Гигроскопическое вещество кулонометрического преобразователя состоит из пиррофосфорной кислоты ( $H_4P_2O_7$ ), получаемой обезвоживанием путем электролиза ортофосфорной кислоты. Ортофосфорная кислота наносится на внутреннюю поверхность чувствительного элемента до начала работы датчика.

### **Интегратор**

Регистрация количества электричества, пошедшего на электролиз воды, проводится интегратором И-1 в сочетании со счетной приставкой ПСО2-5.

Метрологической службой ОАО "НЗХК" анализатор водорода АВ-2 аттестован совместно с методикой кулонометрического определения общего содержания водорода в таблетках ядерного керамического топлива в соответствии с ГОСТ 8.563 (ГОСТ 8.010). Значения верхней границы относительного среднеквадратического отклонения ( $^{\circ}S_r$ ), неисключенной систематической погрешности ( $\epsilon$ ) и суммарной погрешности анализа ( $\Delta$ ) при двух параллельных определениях в зависимости от

массовой доли водорода приведены в таблице.

Метрологические показатели методики анализа

| Содержание водорода, % | $^{\circ}S_r$ | $\epsilon$ , %      | $\Delta$ , %         |
|------------------------|---------------|---------------------|----------------------|
| От $1 \cdot 10^{-5}$   | 0,20          | $0,6 \cdot 10^{-6}$ | $0,48 \cdot 10^{-5}$ |
| До $1 \cdot 10^{-4}$   | 0,05          | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $0,5 \cdot 10^{-5}$  |

Исключенная систематическая составляющая погрешности незначима в диапазоне массовых долей общего водорода от  $1,3 \cdot 10^{-5}$  % до  $2,34 \cdot 10^{-5}$  % включительно. В качестве контрольного образца используют смесь кварцевого порошка с хлористым барием, массовая доля воды в образце - 0,1 % масс.

На анализатор содержания водорода в топливных таблетках из диоксида урана выдан патент на изобретение № 2151434, 1998 г.

### **ВЫВОДЫ**

Разработан и испытан кулонометрический измеритель водорода АВ-2 в таблетках диоксида урана при высокотемпературном режиме (1800°C). Суммарная погрешность для содержаний водорода в интервале  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  % составляет  $0,48 \cdot 10^{-5}$  -  $0,5 \cdot 10^{-5}$  %, а значение верхней границы относительного среднеквадратического отклонения  $^{\circ}S_r = 0,20$  - 0,05. Продолжительность анализа 10 - 20 минут.

Проведена модернизация кулонометрического измерителя влажности твердых материалов (КИВТМ) и анализатора водорода (АВ-712УМ).

Дан анализ недостатков метода определения водорода плавлением в потоке инертного газа.

Предложено внести изменения в конструкции приборов RH-402 (RH-404) и метод плавления по ASTM C 996-93, позволяющие распространить метод плавления в инертном газе и RH-402 (RH-404) на оксидные соединения металлов.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. О контроле влажности закиси-оксида урана, получаемой промышленным способом / А.В. Сапрыгин, В.М. Голик, Ю.М. Кежунин, И.С. Израилевич, Н.Г. Герасимович // Аналитика и контроль. 1999. №1. С.26-29.
2. Патент на изобретение №2151434 1G21 C17/06 G01 №27/14. Анализатор водорода в топливных таблетках из двуокиси урана / Н.М.Гордик // Заявлено 04.08.1998, опубликовано 20.06.2000, Бюл.№17, С.482.
3. ТУ 95.1823-95Е, Таблетка ядерного керамического топлива для ТВЭЛов энергетических реакторов типа ВВЭР.
4. Бабичев А.П. и др. Применение сенсора на основе МДП-структуры для определения водорода в твердых телах // Журнал аналитической химии. 1990. Т.45. С.1317-1322
5. Бабичев А.П. и др. Новый метод диагностики содержания водорода в образцах топлива АЭС // Атомная энергия. 1990. Т.68, №.2. С.186-189.
6. Определение водорода плавлением в инертном газе // ASTM C 696-93. Р.106 - 115.
7. Решение о выдаче патента на изобретение. Заявка №99121830/06(023208). Заявлено 19.10.1999. Способ определения водорода в топливных таблетках из двуокиси урана/ Н.М.Гордик.

\* \* \* \* \*